

51

Int. Cl.:

C 07 d, 41/06

BUNDESREPUB DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 p, 5

10

11

Offenlegungsschrift 1944 910

21

Aktenzeichen: P 19 44 910.6

22

Anmeldetag: 4. September 1969

43

Offenlegungstag: 9. April 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 4. September 1968 30. September 1968

33

Land: Japan

31

Aktenzeichen: 63611-68 71048-68

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von epsilon-Caprolactam

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Teijin Ltd., Osaka (Japan)

Vertreter: Wiegand, Dr. E.; Niemann, Dipl.-Ing. W.; Kohler, Dr. M.;
Gernhardt, Dipl.-Ing. C.; Patentanwälte,
8000 München und 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt: Tanaka, Ikuzo; Tanaka, Makoto; Hino;
Clebara, Hideo, Tachikawa; Tokio

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1944910

PATENTANWÄLTE

DR. E. WIEGAND DIPL.-ING. W. NIEMANN
DR. M. KOHLER DIPL.-ING. C. GERNHARDT
MÜNCHEN HAMBURG

1944910

TELEFON: 55 54 76
TELEGRAMME: KARPATENT
W. 14467/69 - Ko/A

8000 MÜNCHEN 15,
NUSSBAUMSTRASSE 10

4. September 1969

Teijin Limited
Osaka, Japan

Verfahren zur Herstellung
von ϵ -Caprolactam

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolactam. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolactam aus ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder Gemischen hiervon.

Es sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolactam aus ϵ -Aminocapronsäure oder ϵ -Aminocapronamid bekannt, wozu die folgenden gehören:

(a) Schmelzdehydratisierungsverfahren:

Bei diesem Verfahren wird z.B. ϵ -Aminocapronsäure oberhalb ihres Schmelzpunktes erhitzt und einer Destillation bei verringertem Druck unterworfen (W.H. Carothers & G.J. Berchet, Journal of the American Chemical Society, Band 52, Seite 5289, 1930).

(b) Verfahren unter Anwendung von Dehydratisierungskatalysatoren:

Bei diesem Verfahren wird eine wässrige Lösung von ϵ -Aminocapronsäure über einen Dehydratisierungskatalysator, beispielsweise Phosphorwolframsäure auf Silicagel und dgl. geleitet (Chem. Abstr., Band 48, Seite 8815h, 1954).

(c) Verfahren unter Anwendung von organischen Lösungsmitteln:

009815/1870

Bei diesem Verfahren wird ϵ -Aminocapronsäure oder ϵ -Aminocapronamid in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Alkohol, unter erhöhtem Druck erhitzt. (Chem. Abstr., Band 50, Seite 9443g, 1956, Chem. Abstr., Band 51, Seite 17984h, 1957).

(d) Verfahren unter Anwendung von alkalischen Substanzen:
Bei diesem Verfahren wird ϵ -Aminocapronamid in Gegenwart einer alkalischen Substanz unter verringertem Druck erhitzt. (Deutsche Patentschrift 859 015).

(e) Außer den vorstehenden bekannten Verfahren wurde vor kurzem ein weiteres Verfahren berichtet, bei dem ϵ -Caprolactam durch Erhitzen einer wässrigen Lösung von ϵ -Aminocapronsäure zur Ringschlußbildung dieser Säure gebildet wird. (Chemical & Engineering News (1967), 19. Juni, Seite 52).

Sämtliche vorstehenden Verfahren sind jedoch in der einen Weise oder einer anderen Weise mangelhaft und können nicht als zufriedenstellende Verfahren zur industriellen Herstellung von ϵ -Caprolactam bezeichnet werden. Beispielsweise wird bei dem vorstehenden Verfahren (a) der größere Teil des Ausgangsmaterials in das Polymere überführt und das gewünschte ϵ -Caprolactam wird nur in einer so niedrigen Ausbeute wie etwa 30% erhalten. Auch das Verfahren (b) ergibt eine schlechte Ausbeute an ϵ -Caprolactam. Beim Verfahren (c) ist es möglich, ϵ -Caprolactam in beträchtlich hoher Ausbeute zu erhalten, jedoch sind große Mengen eines organischen Lösungsmittels erforderlich und weiterhin muß die Umsetzung, da die Umsetzung in einem geschlossenen System ausgeführt wird, unter hohen Drücken durchgeführt werden. Auch das Verfahren (d) ist insofern mangelhaft, als große Mengen eines Verdünnungsmittels, beispielsweise Gemische von Natriumacetat und Kaliumacetat verwendet werden müssen, wenn man ϵ -Caprolactam in hoher Ausbeute erhalten will. Auch das Verfahren (e) ist insofern mangelhaft, daß eine wäss-

009815/1870

rige Lösung der ϵ -Aminocapronsäure direkt hohen Temperaturen und hohen Drücken in einem geschlossenen System ausgesetzt werden muß. Weiterhin wird als Nebenprodukt in dem Reaktionssystem auch das Polymere erhalten, welches zur Erhöhung der Ausbeute an ϵ -Caprolactam depolymerisiert werden muß.

Somit besteht die Aufgabe der Erfindung in einem Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolactam aus ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder Gemischen hiervon, in einfacher Weise und in hoher Ausbeute.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einem wirtschaftlichen Verfahren zur Herstellung von rohem ϵ -Caprolactam, das sehr leicht zu ϵ -Caprolactam von hoher Reinheit gereinigt werden kann.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einem industriell vorteilhaften Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolactam, welches bei Atmosphärendruck oder geringfügig erniedrigtem Druck in einer einfachen Vorrichtung und ohne den Umweg über die Beckmann-Umlagerungsreaktion als Zwischenstufe durchgeführt werden kann, wodurch die nebenbei erfolgende Herstellung von Ammoniumsulfat vermieden wird.

Weitere Aufgaben und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

Die vorstehenden Aufgaben und Vorteile werden durch das erfindungsgemäße Verfahren erreicht, wobei ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder ein Gemisch der beiden Verbindungen erhitzt wird, wobei Dampf kontinuierlich in das Reaktionssystem zur Kontaktierung mit der ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder dem Gemisch hiervon bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 400°C eingeleitet wird, und der eingeleitete Dampf kontinuierlich aus dem Reaktionssystem abdestilliert wird, und das ϵ -Caprolactam von dem Destillat abgetrennt wird.

Nachfolgend wird die Erfindung im einzelnen erläutert.
 ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder Gemische der

BAD ORIGINAL

009815/1870

beiden, die als Ausgangsmaterial beim vorliegenden Verfahren eingesetzt werden, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, die z.B. in den folgenden Literaturstellen beschrieben sind:

- I Journal of Organic Chemistry, Band 32, Seite 1995, (1967)
- II Journal of the American Chemical Society, Band 68, Seit 1968 (1946)
- III Chemische Berichte, Band 92, Seite 2616 (1959).

Es wurde auch festgestellt, daß die Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren, d.h. ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder Gemische hiervon, vorteilhafterweise hergestellt werden können, wenn 2-Nitrocyclohexanon und/oder 2-Nitrocyclohexen-1-ol mit Wasserstoff in einem wäßrigen Medium in Gegenwart eines aktiven Hydrierungskatalysators und gegebenenfalls in Anwesenheit von Ammoniak kontaktiert werden, wobei dieses Verfahren der Gegenstand der eigenen älteren Patentanmeldung P 1932218.0 ist. ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder Gemische hiervon, die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, können als Ausgangsmaterialien beim erfindungsgemäßen Verfahren entweder in isolierter Form oder in nicht isolierter Form eingesetzt werden. Im letzteren Fall kann das Reaktionsgemisch als Ausgangsmaterial für das vorliegende Verfahren in Form einer Lösung in Wasser oder einem anderen wäßrigen Medium eingesetzt werden.

Selbstverständlich können auch ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder Gemische hiervon, die nach irgendeinem der vorstehenden Verfahren hergestellt wurden, in gleicher Weise als Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren entweder in isolierter Form oder als Lösung in Wasser oder einem anderen wäßrigen Medium eingesetzt werden.

Als derartige wäßrige Medien können beispielsweise wäß-

rige Lösungen mit nicht mehr als etwa 30 Gew.% an niederen aliphatischen Alkoholen, Äthern mit 4 - 8 Kohlenstoffatomen und dgl. verwendet, werden, jedoch sind derartige Alkohole oder Äther nicht notwendigerweise zur praktischen Ausführung der Erfindung erforderlich.

Gemäß der Erfindung wird das vorstehende Ausgangsmaterial in das Reaktionssystem eingeführt und Wasserdampf kontinuierlich in das System eingeleitet und das Ausgangsmaterial mit dem Wasserdampf bei Temperaturen von 150 - 400°C, bevorzugt 200 - 350°C, in Berührung gebracht. Anschließend wird der eingeleitete Dampf kontinuierlich aus dem Reaktionssystem abdestilliert.

Hierbei wird das Ausgangsmaterial, d.h. ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder Gemische der beiden einer intramolekularen Dehydratisierungsumsetzung oder einer intramolekularen Ammoniakabspaltungsumsetzung unterworfen und in ϵ -Caprolactam überführt, welches aus dem Reaktionssystem zusammen mit dem Dampf abdestilliert wird.

Deshalb wird die Gesamtmenge oder ein Teil des Destillates durch Kühlen kondensiert und das gebildete ϵ -Caprolactam aus dem erhaltenen Kondensat, d.h. der wäßrigen Lactamlösung, durch irgendwelche geeigneten Maßnahmen isoliert.

Als geeignete Maßnahmen zur Isolierung können sämtliche bekannten Einheitsarbeitsgänge auch in Kombination verwendet werden, beispielsweise (a) Entfernung des Überschusses an Wasser von der wäßrigen Lactamlösung und anschließende Isolierung des ϵ -Caprolactams durch Destillation, (b) Extraktion der wäßrigen Lactamlösung mit einem organischen Lösungsmittel, welches ein gutes Lösungsmittel für Lactam darstellt, jedoch nicht mit Wasser mischbar ist, beispielsweise Chloroform, und anschließende Isolierung des ϵ -Caprolactams durch Destillation oder Auskristallisation, (c) Konzentrierung der wäßrigen

Lacatlösung und anschließende Isolierung des ϵ -Caprolactams durch Umkristallisation und dgl..

Um die Temperatur des Reaktionssystems bei 150 - 400°C, bevorzugt bei 200 - 350°C, nach Zugabe des Ausgangsmaterials zu halten, kann das System von innen oder von außen durch geeignete Einrichtungen erhitzt werden. Beispielsweise wird das System von außen durch Heizer oder von innen durch Einleiten von Dampf, vorzugsweise Überhitztem Dampf, durch das Reaktionssystem erhitzt. Zwei Heizverfahren können auch in Kombination angewandt werden. Allgemein wird die Aufgabe der Erfindung gelöst, sofern das Ausgangsmaterial bei 150 - 400°C, bevorzugt 200 - 350°C, im Reaktionssystem gehalten wird und in so inniger Berührung mit dem kontinuierlich in das Reaktionssystem eingeleiteten Dampf als möglich, bei dem angegebenen Temperaturbereich gehalten wird. In einem besonders bevorzugten Heizsystem zur Erzielung der vorstehenden Aufgabe wird Überhitzer Wasserdampf von 100 - 500°C, bevorzugt 200 - 450°C, in das Reaktionssystem eingeführt und gleichzeitig wird das Ausgangsmaterial in geeigneter Weise von außerhalb der Reaktionsvorrichtung erhitzt. Es ist nicht notwendig, daß der Wasserdampf gesättigt ist. Es ist z.B. völlig ausreichend, gesättigten Dampf unter niedrigen Drücken, beispielsweise Atmosphärendruck bis 20 atm, bevorzugt von Atmosphärendruck bis 5 atm, weiter bis zu einer Temperatur von bevorzugt 200 - 450°C zu erhitzen und den erhaltenen Überhitzten Dampf in das Reaktionssystem einzuleiten.

Die geeignete Menge des in das Reaktionssystem einzuleitenden Dampfes ist diejenige, die ausreicht, um das im Reaktionssystem gebildete ϵ -Caprolactam im Rahmen einer Dampfdestillation abdestillieren. Normalerweise ist es ausreichend zu diesem Zweck, Dampf in Mengen vom 1 - 40-fachen des Gesamtgewichtes des Ausgangsmaterials, d.h. ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocaprolamid oder Gemisch n hi r von, anzuwenden.

009815/1870

Der Druck innerhalb des Reaktionssystems ist nicht kritisch. Es kann entweder verringerter Druck, Atmosphärendruck oder erhöhter Druck vorliegen, sofern die Bedingungen erlauben, daß das Wasser praktisch in der gleichen Menge zu der Menge des eingeführten Dampfes und der Menge des durch Ringschlußumsetzung des Ausgangsmaterials gebildeten Wassers aus dem Reaktionssystem abdestilliert werden kann. Normalerweise ist ein Druck von 0,5 - 5 atm, insbesondere von Atmosphärendruck bis 3 atm, geeignet. Ein besonders bemerkenswerter Vorteil der Erfindung liegt darin, daß die Bildungsreaktion des ϵ -Caprolactams glatt bei nicht sehr hohen Drücken, insbesondere in der Gegend von Atmosphärendruck, durchgeführt werden kann.

Weiterhin wird gemäß der Erfindung, ^{da} eine praktisch gleiche Menge an Dampf zu der in das Reaktionssystem eingeführten, aus dem Reaktionssystem abdestilliert wird und da das Ausgangsmaterial auf 150 - 400°C, bevorzugt 200 - 350°C, erhitzt wird, selbst wenn das Ausgangsmaterial in das Reaktionssystem als Lösung in Wasser oder einem anderen wäßrigen Medium eingeführt wird, das Wasser oder wäßrige Medium aus dem Reaktionssystem zusammen mit dem Dampf abdestilliert. Deshalb liegt gemäß der Erfindung, selbst wenn das Ausgangsmaterial in das Reaktionssystem in Form einer Lösung in Wasser oder einem anderen wäßrigen Medium zugeführt wird, keine wesentliche Menge an Kondenswasser in dem Reaktionssystem vor, wenn die Umsetzung wesentlich fortgeschritten ist, wozu auch auf die später gegebenen Beispiele verwiesen wird.

Nach dem vorstehenden Verfahren kann ϵ -Caprolactam glatt aus ϵ -Amincapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder Gemischen hiervon als Ausgangsmaterialien nach einem sehr einfachen Arbeitsgang und ohne Anwendung irgendeines speziellen organischen Lösungsmittels hergestellt werden. Insbesondere, wenn die Er-

findung in der Weise ausgeführt wird, daß das Ausgangsmaterial auf 200 - 350°C, insbesondere 250 - 300°C, im Reaktionssystem erhitzt wird und mit Dampf, vorzugsweise überhitztem Dampf, kontaktiert wird, kann das ϵ -Caprolactam in hohen Ausbeuten bei hoher Selektivität gebildet werden.

Das vorliegende Verfahren kann normalerweise in einer mit einem Einlaßrohr für überhitzten Dampf, einem Einlaßrohr für das Ausgangsmaterial, einem Auslaßrohr zur Destillation, einer Heizeinrichtung und gegebenenfalls einem Rührer ausgestatteten Reaktionsvorrichtung durchgeführt werden.

Als Arten von zur praktischen Ausführung der Erfindung brauchbaren Reaktionsgefäßen seien die folgenden als Beispiele aufgeführt: Ein Reaktionsgefäß vom Sprühtyp, bei dem überhitzter Dampf in das Ausgangsmaterial vom Boden her zur Umsetzung eingesprüht wird; ein Reaktionsgefäß vom gepackten Turmtyp, wobei das Ausgangsmaterial von oben her in den Reaktionsturm, der mit einem Füllstoff gepackt ist, eingeführt wird und überhitzter Dampf in den Turm vom Bodenteil her eingeblasen wird; ein Reaktionsgefäß vom Turmtyp mit benetzter Wand, bei dem das Ausgangsmaterial von oben her in den Reaktionsturm eingeführt wird, oder ein Turm, dessen Innenraum durch eine Unterteilung unterteilt ist und der Dampf in den Turm von unten eingeblasen wird und ähnliche Vorrichtungen.

Das Ausgangsmaterial kann in das Reaktionssystem entweder ansatzweise oder kontinuierlich, als Feststoff oder als wäßrige Lösung eingeführt werden.

Da die Umsetzung gemäß der Erfindung bei hohen Temperaturen von 150 - 400°C, bevorzugt 200 - 350°C, unter kontinuierlicher Zufuhr von überhitztem Dampf und kontinuierlicher Abdstillation des Dampfes aus dem Reaktionssystem durchgeführt wird, destilliert das Wasser in der Lösung, wenn die Ausgangsverbindung oder Ausgangsverbindungen gemäß der Erfindung ent-

weder ansatzweise oder kontinuierlich in das Reaktionssystem in Form einer wässrigen Lösung zugegeben werden, rasch aus dem Reaktionssystem zusammen mit dem überhitzten Dampf ab. Somit verläuft die beabsichtigte Ringschlußumsetzung des Ausgangsmaterials praktisch in Abwesenheit von Kondenswasser. Andererseits destilliert das gebildete ϵ -Caprolactam aus der Reaktionszone zusammen mit dem Dampf ab, sodaß eine wässrige Lactamlösung durch Kondensation des Destillates erhalten wird. Der Dampf kann in das Reaktionssystem, zu dem das Ausgangsmaterial bereits zugegeben wurde, eingeleitet werden oder Dampf und Ausgangsmaterial können zusammen und gleichzeitig in das Reaktionssystem zugeführt werden. Weiterhin kann das Ausgangsmaterial in eine Reaktionszone zugeführt werden, zu der eine kontinuierliche Zufuhr von Dampf besteht.

Auch kann gemäß der Erfindung das Ausmaß der Ringschlußumsetzung des Ausgangsmaterials erhöht werden und das gewünschte ϵ -Caprolactam in ausgezeichneter Ausbeute erhalten werden, wenn das Ausgangsmaterial, d.h. ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder ein Gemisch der beiden, mit Dampf in Gegenwart eines geeigneten Katalysators kontaktiert wird. Als derartige Katalysatoren lassen sich z.B. Substanzen, die nicht flüchtig sind und im vorliegenden System sauer sind, günstigerweise verwenden. Als Beispiele für derartige nicht flüchtige saure Substanzen seien die folgenden Verbindungen aufgeführt:

(A) Phosphorhaltige saure Substanzen:

Phosphorsäuren wie Ortho-Phosphorsäure, Hypophosphorsäure und phosphorige Säure, kondensierte Phosphorsäuren wie Pyrophosphorsäure, Polyphosphorsäure, Meta-Phosphorsäure und Phosphorsäure auf Trägern, Ammoniumsalze von Phosphorsäuren oder kondensierten Phosphorsäuren, wie Ammoniumdihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat, Triammoniumphosphat, Ammonium-

009815/1870

pyrophosphat, saures Ammoniumpyrophosphat und Ammoniummetaphosphat, wasserlösliche, saure und metallhaltige Salze von Phosphorsäuren oder kondensierten Phosphorsäuren, wie z.B. Natriumdihydrogenphosphat, Kaliumdihydrogenphosphat, Lithiumdihydrogenphosphat, saures Natriumpyrophosphat, saures Kaliumpyrophosphat, saures Lithiumpyrophosphat, Calciumdihydrogenphosphat, Magnesiumdihydrogenphosphat, Aluminiumdihydrogenphosphat, saures Aluminiumpyrophosphat und Natriummethaphosphat, metallhaltige Ammoniumsalze von Phosphorsäuren oder kondensierten Phosphorsäuren, wie Natriumammoniumhydrogenphosphat und Natriumammoniumpyrophosphat, Salze von Phosphorsäuren oder kondensierten Phosphorsäuren mit organischen Aminen wie Methylamin, Anilin und dgl., und Addukte von Phosphorsäuren oder kondensierten Phosphorsäuren an organische basische Substanzen, wie z.B. ϵ -Caprolactam:

(B) Schwefelhaltige saure Substanzen:

Schwefelsäure, organische Sulfonsäuren wie z.B. Metabenzoldisulfonsäure und 1,5-Pentandisulfonsäure, neutral oder saure Ammoniumsalze der Schwefelsäure wie Ammoniumsulfat und Ammoniumhydrogensulfat und saure Metallsalze der Schwefelsäure wie Kupfer-II-Sulfat, Eisen-III-Sulfat, Aluminiumsulfat und dgl..

(C) Feste Säuren:

Feste saure Katalysatoren wie Silica-Aluminiumoxyd-gel, Ammonium- oder Wasserstoff-ausgetauschte Zeolithe, Aluminiumphosphat, Titanphosphat, Zirkonphosphat, Titansäure und dgl

(D) Andere:

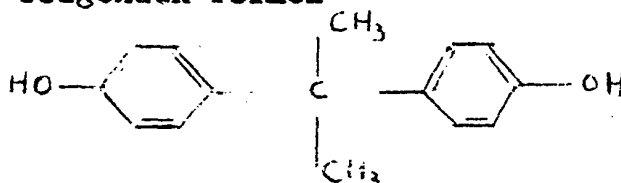
Borhaltige saure Verbindungen wie Borsäureanhydrid, Metaborsäure, Ammoniumborat und dgl.

Nach den vorliegenden Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Substanzen, die nicht flüchtig sind und Acidität unter den Reaktionsbedingungen gemäß der Erfindung zeigen, wie sie

009815/1870

vorstehend aufgeführt wurden, eine besonders günstige katalytische Aktivität für die Ringschlußumsetzung des Ausgangsmaterials aufweisen. Die unter der vorstehenden Gruppe (A) aufgeführten Phosphate, wie Natriumammoniumhydrogenphosphat und Triammoniumphosphat sind selbst basische Salze, werden jedoch bei Kontaktierung mit Dampf bei 150 - 400°C im Reaktionssystem gemäß der Erfindung zersetzt, und die erstere Verbindung wird in Natriumhydrogenpyrophosphat oder Natriummetaphosphat und die zweite Verbindung in Ammoniumdihydrogenphosphat oder Ammoniummetaphosphat überführt, die sämtliche saure Phosphate darstellen. Deshalb können sie ebenfalls als Katalysatoren bei der Umsetzung nach dem vorliegenden Verfahren im Rahmen der vorstehend aufgeführten sauren Substanzen verwendet werden. Jedoch zeigt z.B. Dinatriumhydrogenphosphat keine wirksame katalytische Aktivität, da die Verbindung selbst nicht sauer ist und weiterhin nicht in ein saures Phosphat bei der Kontaktierung mit Dampf von 150° - 400°C überführt wird, d.h. unter den spezifischen Reaktionsbedingungen des vorliegenden Verfahrens. Weiterhin sind Säuren, die unter den Reaktionsbedingungen flüchtig sind, wie z.B. Salzsäure, oder Verbindungen, die zersetzt werden und in saure Substanzen unter den Reaktionsbedingungen überführt werden, jedoch flüchtig sind, als Katalysatoren für die vorliegende Umsetzung nicht geeignet.

Bei Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden solche Substanzen wie Phenol, Terephthalsäure und Bisphenol A der folgenden Formel



zu dem Reaktionssystem gemäß der Erfindung als organische saure

Substanzen zugesetzt, jedoch festgestellt, daß sämtliche derartigen Verbindungen aus dem Reaktionssystem zusammen mit dem Dampf abdestilliert wurden und keine zufriedenstellende katalytische Wirksamkeit zeigten.

Von den schwefelhaltigen sauren vorstehend unter Gruppe (B) aufgeführten Substanzen zersetzt sich z.B. Schwefelsäure bei etwa 280°C und verflüchtigt sich. Wenn deshalb eine derartige Verbindung als Katalysator verwendet wird, wird günstigerweise die Umsetzung bei Temperaturen unterhalb ihres Zersetzungspunktes durchgeführt. Falls der Katalysator aus Schwefelsäure besteht, ist es günstig, die Reaktion bei Temperaturen unterhalb 280°C, insbesondere unterhalb 250°C, innerhalb der aufgeführten Reaktionsbedingungen gemäß der Erfindung durchzuführen.

Dabei werden als Katalysatoren die verschiedenen Phosphorsäuren, kondensierten Phosphorsäuren und deren saure Salze, wie sie unter der Gruppe (A) aufgeführt wurden, insbesondere Orthophosphorsäure, Mono-, Di- und Tri-Ammoniumsalze der Orthophosphorsäure, Natriumdihydrogenorthophosphat, Natriummetaphosphat und dgl., die festen Säuren der Gruppe (C), insbesondere Titansäure und Titanphosphat und borhaltige saure Verbindungen der Gruppe (D), insbesondere Borsäureanhydrid, besonders bevorzugt.

Derartige Katalysatoren werden günstigerweise in einer Menge von 0,1 - 20 Gew.%, bevorzugt 0,5 - 10 Gew.%, verwendet, bezogen auf die Ausgangsverbindung der Erfindung, die aus ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder Gemischen der beiden Verbindungen bestehen kann.

Da der Katalysator unter den Reaktionsbedingungen gemäß der Erfindung nicht flüchtig ist, ist es nicht notwendig, den Katalysator aus dem Destillat nach beendeter Umsetzung abzutrennen.

009815/1870

Der verwendete Katalysator verbleibt in der Reaktionszone und kann wiederholt verwendet werden, so lang er seine katalytische Aktivität beibehält. Eine nachfolgende Zugabe vom Katalysator kann in geeigneter Weise mit einer Abnahme der katalytischen Aktivität des anfänglich eingesetzten Katalysators eingeregelt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne die Erfindung zu begrenzen.

Beispiel 1

Bei diesem Beispiel wurde das Reaktionsgefäß durch Verbindung eines Dreihalsreaktionskolbens, der mit einem Thermoelement, einem Dampfeinleitrohr und einem Destillationsauslaßrohr ausgestattet war, mit einem weiteren Dreihalsdampferzeugungskolben, der mit einem mit Füllstoff gepackten Quarzglasrohr ausgestattet war, hergestellt. Das Quarzglasrohr wurde mit einem elektrischen Ofen erhitzt, sodaß der hindurchgehende Dampf auf eine bestimmte Temperatur erhitzt wurde.

13,1 Gramm (0,10 Mol) ϵ -Aminocapronsäure wurden in den Reaktionskolben gegeben und hierzu überhitzter Dampf von 200 - 230°C in einer Menge von etwa 3g je Minute bei den nachfolgend angegebenen Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten eingeleitet. Die Reaktionstemperatur wurde mittels eines Mantelheizgerätes geregelt. Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf, der durch das Destillationsauslaßrohr abdestillierte, wurde abgekühlt und kondensiert. Bei Abdestillation des Wassers von dem Kondensat unter verringertem Druck wurden 9,91 g eines hellgelben kristallinen Feststoffes erhalten. Die Kristalle wurden in Chloroform gelöst und 1,13 g (Rückgewinnungsverhältnis 8,6%) der unlöslichen ϵ -Aminocapronsäure durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde zur Trockenheit eingengt. Dabei wurden 8,58 g hellgelber kristalliner Feststoff erhalten, welcher mit Äther gelöst wurde und abfiltriert wurde,

wobei 0,13 g eines unlöslichen Materials entfernt wurden. Das Filtrat wurde zur Trockenheit eingesengt. Dabei wurden 8,31 g ϵ -Caprolactam (Ausbeute 73,5%, Schmelzpunkt 66 - 68°C) erhalten. Die Reinheit dieses ϵ -Caprolactams, bestimmt mittels Gaschromatographie, betrug 97%. 1,17 g des Rückstandes nach der Reaktion bestand aus Polymeren.

	1	2	3	4	5	Gesamt
Reaktionstemperatur (°C)	115- 200	200- 290	290- 310	290- 300	290- 300	-
Reaktionszeit (min)	18	12	60	60	120	270
Produkt (g)	1,11	4,57	2,40	0,90	0,93	9,91
Chloroform-unlöslicher Teil (g)	0,27	0,51	0,25	0,07	0,03	1,13
Äther-unlöslicher Teil (g)		0,08		0,05		0,13
Äther-löslicher Teil (g)		6,78		1,53		8,31

Der Äther-unlösliche Teil ergab einen kristallinen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 347°C nach Umkristallisation aus Methanol. Der Feststoff wurde als cyclisches Dimeres der ϵ -Aminocapronsäure auf Grund von Elementaranalyse und Infrarotabsorptionsspektrum identifiziert.

Elementaranalyse ($C_{22}H_{22}N_2O_2$)

	C	H	N
gef.:	63,48%	9,82%	12,41%
ber.:	63,68%	9,80%	12,39%

Beispiel 2

13,0 g (0,10 Mol) ϵ -Aminocapronamid wurden in das bei Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgefäß eingebracht, und hierzu wurde Überhitzer Dampf von 200 - 240°C in einer Menge von etwa 3 g je Minute eingblasen. Die Umsetzung wurde bei 110 -

205°C während 15 Minuten, bei 205 - 300°C während 7 Minuten und dann bei 300 - 305°C während 278 Minuten ausgeführt. Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf, der aus dem Reaktionssystem abdestilliert wurde, wurde durch Kühlen kondensiert und die erhaltene wässrige Lactamlösung fünfmal mit jeweils 50 ml Chloroform extrahiert, worauf anschließend mit trockenem Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach der Entfernung des Trocknungsmittels wurde das Filtrat eingeeengt. Dabei wurden 7,93 g eines hellgelben kristallinen Feststoffes erhalten, der anschließend in Äther gelöst wurde, wobei 0,49 g eines unlöslichen viskosen Feststoffes abfiltriert wurden. Nach Abdampfung des Äthers vom Filtrat wurden 7,11 g ϵ -Caprolactam erhalten (Ausbeute 63%, Schmelzpunkt 65 - 68°C). 2,89 g des nach der Umsetzung verbliebenen Rückstandes bestanden aus Polymeren.

Beispiel 3

Ein gleiches Reaktionsgefäß wie in Beispiel 1 wurde mit einem Gemisch von 7,9 g (0,06 Mol) ϵ -Aminocapronsäure und 5,2 g (0,04 Mol) ϵ -Aminocapronamid beschickt und hierzu Überhitzerdampf von 330 - 350°C in einer Menge von etwa 3 g je Minute eingeblasen. Die Umsetzung wurde bei 110 - 200°C während 20 Minuten, bei 200 - 300°C während 5 Minuten und dann bei 290 - 310°C während 275 Minuten durchgeführt.

Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf, der aus dem Reaktionssystem abdestilliert wurde, wurde durch Abkühlen kondensiert. Aus der erhaltenen wässrigen Lactamlösung wurde das Wasser unter verringertem Druck abdestilliert. Durch Destillation bei verringertem Druck unter Stickstoffatmosphäre wurden 7,70 g ϵ -Caprolactam erhalten (Ausbeute 68%, Siedepunkt 123 - 127°C/6 mm Hg).

009815/1870

Beispiel 4

Bei diesem Beispiel wurde die Reaktionsvorrichtung aus einem Autoklaven, der mit Destillationsrohr und Einlaßleitung für überhitzten Dampf ausgestattet war und durch das Dampfeinlaßrohr mit einem weiteren Autoklaven zur Dampferzeugung verbunden war, gebildet. Der verbindende Rohrteil wurde durch einen elektrischen Ofen beheizt.

Als Ausgangsmaterial wurde eine Wasser-Methanol-Lösung von ϵ -Aminocapronamid verwendet. Die ϵ -Aminocapronamidlösung wurde durch Erhitzen von 14,3 g (0,10 Mol) 2-Nitrocyclohexanon, 36,5 g von 28%igem wässrigen Ammoniak (Ammoniak = 600 Mol % von 2-Nitrocyclohexanon), 64,0 g Wasser, 64,0 g Methanol und 1,4 g eines stabilisierten Nickelkatalysators auf 90 - 100°C während 60 Minuten unter einem Anfangswasserstoffdruck von 40 kg/cm² und anschließende Abfiltrierung des Katalysators erhalten.

Diese Lösung von ϵ -Aminocapronamid in Wasser und Methanol wurde dem vorstehend beschriebenen Reaktionsautoklaven zugeführt. Weiterhin wurde Dampf von einem Druck von etwa 20 kg/cm², der durch Erhitzen von Wasser in dem Dampferzeugungsautoklaven auf etwa 210°C erzeugt worden war, weiterhin auf 450 - 500°C mit dem elektrischen Ofen erhitzt und anschließend in den Reaktionsautoklaven eingeführt. Der Innendruck des Reaktionssystems wurde bei 4,5 - 5 kg/cm² durch Steuerung der Nadelventile an dem Destillationsrohr des Reaktionsautoklaven und am Dampferzeugungsautoklaven gesteuert. Die Reaktion wurde unter diesem Druck bei 100 - 360°C während einer Stunde und bei 370 - 400°C während 3 Stunden durchgeführt. Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf, der durch das Destillationsrohr abdestilliert war, wurde durch Abkühlung kondensiert und eingeeengt. Das Konzentrat wurde aus Cyclohexan umkristallisiert und dabei 6,3 g

009815/1870

ϵ -Caprolactam erhalten (Ausbeute 56%, Schmelzpunkt 66 - 68°C)

Beispiel 5

Es wurde die gleiche Reaktionsvorrichtung wie in Beispiel 4 verwendet. In den Reaktionsautoklaven wurden 43,7 g einer wäßrigen Lösung mit 30 Gew.% ϵ -Aminocapronsäure und der Dampf mit einem Druck von etwa 2 kg/cm², der durch Erhitzen von Wasser im Dampferzeugungsautoklaven bei etwa 12 °C erhalten wurde, eingeleitet. Das Destillationsrohr des Reaktionsautoklaven wurde mit einer Absaugpumpe durch einen Kühler verbunden. Der Innendruck des Reaktionssystems wurde bei 0,5 - 0,7 kg/cm² durch Regelung der Nadelventile am Destillationsrohr und am Dampferzeugungsautoklaven gehalten. Die Umsetzung wurde bei diesem Druck bei 100 - 150°C während 30 Minuten und bei 150 - 180°C während 5 Stunden durchgeführt. Die aus dem Kühler erhaltene wäßrige Lösung des ϵ -Caprolactams wurde eingeeengt und in gleicher Weise wie Beispiel 1 behandelt. Dabei wurden 1,1 g ϵ -Aminocapronsäure (Rückgewinnungsverhältnis 8,4%) und 3,7 g ϵ -Caprolactam (Ausbeute 33%) erhalten.

Die wäßrige Lösung mit 30 Gew.% ϵ -Aminocapronsäure, die als Ausgangsmaterial bei diesem Beispiel verwendet wurde, wurde auf folgende Weise hergestellt: ein Autoklav wurde mit 14,3g (0,1 Mol) eines Gemisches aus 2-Nitrocyclohexanon und 2-Nitrocyclohexen-1-ol (Ketoform 80%, Enolform 20%), 6,1 g von wäßrigen 28%igen Ammoniak (NH₃; 100 Mol % des 2-Nitrocyclohexanon), 81,6 g entionisiertem Wasser und 2,8 g Palladium auf Kohle als Katalysator mit einem Gehalt von 5 Gew.% Palladium beschickt und das System während 2 Stunden bei 70 - 80°C bei einem Anfangswasserstoffdruck von 90 kg/cm² umgesetzt. Nach beendeter Umsetzung wurde der Katalysator abfiltriert und ein Teil des Wassers ebenfalls vom Produkt entfernt.

009815/1870

Beispiel 6

Es wurde das gleiche Reaktionsgefäß wie in Beispiel 4 verwendet. Eine Lösung von ϵ -Aminocapronsäure in einem wäßrigen Medium, die durch Umsetzung von 14,3 g (0,10 Mol) 2-Nitrocyclohexanon, 6,1 g von wäßrigem 28%igen Ammoniak (Ammoniak: 100 Mol % des 2-Nitrocyclohexanon), 128,0 g Wasser, 20,0 g Dioxan und 1,4 g eines stabilisierten Nickelkatalysators unter einem Anfangswasserstoffdruck von 40 kg/cm² bei 100°C während 60 Minuten und Abfiltration des Katalysators aus dem erhaltenen Reduktionsgemisch erhalten worden war, wurde in den Reaktionsautoklaven eingeführt. Die Innentemperatur des Autoklaven wurde auf etwa 100°C gesteigert und hierzu ein Dampf von etwa 5 kg/cm², der durch Erhitzen von Wasser im Dampferzeugungsautoklaven auf etwa 150°C erhalten worden war und der weiterhin auf 410 - 440°C mit dem elektrischen Ofen erhitzt wurde, eingeleitet. Der Innendruck des Reaktionssystems wurde bei 2 - 3 kg/cm² durch Regelung der Nadelventile an den Dampferzeugungsautoklaven und an dem Destillationsrohr des Reaktionsautoklaven gehalten. Bei diesem Druck wurde die Umsetzung bei 100 - 230°C während einer Stunde und bei 320 - 345°C während 5 Stunden ausgeführt. Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf, der durch das Destillationsrohr abdestilliert, wurde durch Abkühlung kondensiert. Aus dem Kondensat wurde ein Teil des Wassers abdestilliert und eine wäßrige Lösung mit etwa 10 Gew.% ϵ -Caprolactam erhalten. Die Lösung wurde mit Chloroform extrahiert. Das Chloroform wurde durch Destillation entfernt und der Rückstand unter verringertem Druck destilliert. Dabei wurden 7,4 g ϵ -Caprolactam erhalten (Ausbeute 66%).

Beispiel 7

Ein Autoklav mit einem Inhalt von 300 ml wurde mit 14,3 g (0,10 Mol) 2-Nitrocyclohexanon, 5,1 g flüssigen Ammoniak

009815/1870

(300 Mol % des 2-Nitrocyclohexanons), 90 g Wasser und 1,4 g stabilisierten Nickelkatalysator beschickt und Wasserstoff zu einem Anfangsdruck von 50 kg/cm² eingeleitet. Die Masse wurde bei 62 - 92°C während 1 Stunde gerührt und aus der erhaltenen wäßrigen Lösung des ϵ -Aminocapronamids der Katalysator abfiltriert.

Das Filtrat wurde erneut in einen Autoklaven eingebracht, der mit einem Ausgangsmaterialauslaßrohr, das bis zum Boden reichte, ausgestattet war, worauf dieser anschließend auf 200°C erhitzt wurde. In ähnlicher Weise wie bei der Reaktionsvorrichtung nach Beispiel 1 wurde der Vierhalsreaktionskolben durch ein Ausgangsmaterialeinlaßrohr mit dem mit dem Ausgangsmaterial beschickten Autoklaven verbunden. Durch das Reaktionsgefäß wurde Dampf von 240 - 260°C kontinuierlich durchgeleitet und hierzu das Ausgangsmaterial kontinuierlich aus dem zweiten, mit dem Ausgangsmaterial beschickten Autoklaven zugeführt, wobei die Zufuhrgeschwindigkeit des Ausgangsmaterials und das Heizausmaß des Reaktionsgefäßes mit einem Mantelheizgerät so geregelt wurden, daß die Innentemperatur des Reaktionsgefäßes bei 180 - 230°C gehalten wurde. Nach beendeter Zufuhr des Ausgangsmaterials wurde die Umsetzung weiterhin während 5 Stunden bei 230 - 250°C fortgesetzt. Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf, der durch das Destillationsrohr abdestilliert war, wurde durch einen Kühler geführt, worin Heißwasser zirkulierte, sodaß ein Teil desselben als Dampf abdestilliert und der restliche Teil durch Abkühlen kondensierte, sodaß eine wäßrige ϵ -Caprolactamlösung erhalten wurde, aus der noch weiteres Wasser abdestilliert wurde. Durch Umkristallisation des Rückstandes aus Cyclohexan wurden 5,6 g ϵ -Caprolactam erhalten (Ausbeute 50%).

Beispiel 8

Der in Beispiel 4 beschriebene Reaktionsautoklav wurde

mit 131,3 g einer wäßrigen Lösung mit 30 Gew.-% ϵ -Aminocapronsäure (0,30 Mol als ϵ -Aminocapronsäure) und 0,65 g einer Orthophosphorsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,76 (2,0 Mol % zu ϵ -Aminocapronsäure) beschickt. Dampf von etwa 5 kg/cm², welcher durch Erhitzen von Wasser im Dampferzeugungsautoklaven auf etwa 150°C erhalten worden war, wurde weiterhin auf 300 - 330°C mit dem elektrischen Ofen erhitzt und in den Reaktionsautoklaven eingeleitet. Der Innendruck des Reaktionssystems wurde bei 2 - 3 kg/cm² durch Regelung der Nadelventile an den Dampferzeugungsautoklav und am Destillationsrohr des Reaktionsautoklaven gehalten. Das Gemisch wurde unter diesem Druck aufeinanderfolgend auf 100 - 260°C während einer Stunde und auf 260 - 280°C während einer weiteren Stunde umgesetzt. Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf wurde durch das Destillationsrohr abdestilliert und durch Abkühlung kondensiert. Nach der Abdestillation des Wassers vom Kondensat wurden 34,1 g eines hellgelben kristallinen Feststoffes erhalten. Das Produkt wurde weiterhin unter verringertem Druck destilliert und ergab 31,5 g ϵ -Caprolactam. Die Ausbeute betrug 94%.

Beispiel 9

Das in Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgefäß wurde mit 4,2 g (0,032 Mol) ϵ -Aminocapronamid und 0,32 g (9,3 Mol %) einer Orthophosphorsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,76 beschickt und hierzu überhitzter Dampf von 310 - 320°C in einer Menge von etwa 3 g je Minute eingeleitet. Das Gemisch wurde bei 190 - 270°C während 2 Minuten und bei 270 - 310°C während weiterer 50 Minuten umgesetzt. Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf wurde aus dem Reaktionssystem abdestilliert und durch Abkühlung kondensiert. Das Kondensat wurde anschließend wie in Beispiel 1 behandelt. Dabei wurden 2,83 g ϵ -Caprolactam erhalten (Ausbeute 78%).

BAD ORIGINAL

009815/1870

Beispiel 10

Das in Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgefäß wurde mit einem Gemisch aus 6,11 g (0,047 Mol) ϵ -Aminocapronamid und 6,95 g (0,053 Mol) ϵ -Aminocapronsäure und weiterhin mit 0,108g (1,0 Mol %) einer Orthophosphorsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,76 beschickt. Dann wurde in das Reaktionsgefäß überhitzter Dampf von 200 - 230°C in einer Menge von etwa 3 g je Minute eingeblasen. Das Gemisch wurde aufeinanderfolgend bei 110 - 200°C während 15 Minuten, bei 200 - 300°C während 7 Minuten und bei 300 - 305°C während 68 Minuten umgesetzt. Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf wurde aus dem Reaktionssystem abdestilliert und durch Abkühlung kondensiert. Das Wasser wurde aus dem Kondensat durch Destillation unter verringertem Druck entfernt. Das Kondensat wurde einer weiteren Destillation bei verringertem Druck unter Stickstoffatmosphäre unterworfen. Dabei wurden 9,85 g ϵ -Caprolactam erhalten (Ausbeute 87%, Siedepunkt 120 - 125°C/5 mm Hg).

Beispiel 11

Das in Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgefäß wurde mit 13,1 g (0,10 Mol) ϵ -Aminocapronsäure und 0,78 g (5,0 Mol %) Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat beschickt und hierzu überhitzter Dampf von 220 - 240°C in einer Menge von etwa 3,5 g je Minute eingeblasen. Das Gemisch wurde aufeinanderfolgend bei 120 - 195°C während 15 Minuten, bei 195 - 300°C während 13 Minuten und bei 285 - 300°C während 56 Minuten umgesetzt. Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf wurde aus dem Reaktionssystem abdestilliert und durch Abkühlung kondensiert. Das Kondensat wurde fünfmal mit jeweils 50 ml Chloroform extrahiert. Der Extrakt wurde mit trockenem Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform abdestilliert, wobei 10,33 g eines hellgelben kristallinen Feststoffes erhalten wurden.

009815/1870

Der Feststoff wurde in Äther gelöst und hieraus 0,07 g einer unlöslichen Substanz abfiltriert. Nach Abdestillation des Äthers vom Filtrat wurden 9,79 g ϵ -Caprolactam in einer Ausbeute von 87% erhalten.

Beispiel 12

Das in Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgefäß wurde mit 43,7 g einer wäßrigen Lösung mit 30 Gew.-% ϵ -Aminocapronsäure (0,10 Mol als ϵ -Aminocapronsäure) und 1,31 g eines handelsüblichen Natriumhexametaphosphats beschickt, wozu Überhitzter Dampf von 310 - 330°C in einer Menge von etwa 2 g je Minute bei den nachfolgend angegebenen Reaktionstemperaturen während der dort aufgeführten Reaktionszeiten eingeblasen wurde. Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf wurde durch das Destillationsrohr abdestilliert und durch Abkühlung kondensiert. Nachdem das Wasser aus dem Kondensat unter verringertem Druck abdestilliert worden war, wurden insgesamt 11,2 g eines hellgelben kristallinen Feststoffes erhalten. Der Feststoff wurde wie in Beispiel 1 behandelt. Dabei wurden 0,88 g rohe ϵ -Aminocapronsäure (Rückgewinnungsverhältnis des chloroformunlöslichen Teiles: 6,7%), 0,08 g rohes cyclisches Dimeres (Ausbeute des Ätherunlöslichen Teiles: 0,7%) und 10,17 g rohes ϵ -Caprolactam (Ätherlöslicher Teil, Ausbeute: 90%) erhalten.

	1	2	3	4	5	6	7	Gesamt
Reaktions- temp. (°C)	100- 110	110- 150	150- 200	200- 280	280- 290	280- 290	280- 290	
Reaktions- zeit (min)	30	15	5	10	60	60	60	240
Produkt (g)	0	0,3	1,4	3,9	3,2	2,4	0	11,2

Beispiele 13 - 22

Das in Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgefäß wurde mit 13,1 g (0,10 Mol) ϵ -Aminocapronsäure und den in der nachfolgen-

009815/1870

den Tabelle I aufgeführten Katalysatoren beschickt, wozu überhitzter Dampf mit den in Tabelle I angegebenen Temperaturen in einer Menge von etwa 2 - 4 g je Minute eingeblasen wurde. Das Reaktionssystem wurde mit einem Mantelheizgerät auf die angegebene Reaktionstemperatur anfänglich während 30 - 40 Minuten erhitzt. Das Gemisch wurde jeweils während des angegebenen Zeitraumes umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde in einen chloroformunlöslichen Teil (rohe ϵ -Aminocapronsäure), einen Ätherunlöslichen Teil (rohes zyklisches Dimeres) und einen Ätherlöslichen Teil (rohes ϵ -Caprolactam) entsprechend den Behandlungen nach Beispiel 1 aufgeteilt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengefaßt.

009815/1870

Tab lle I

Beisp. Nr.	Katalysator Art	Menge (g) (%)	Überhitz- ter Dampf Temperatur (°C)	Reaktionsbedin- gungen Tempera- tur (°C)	Zeit (min)	rohe ε-Amino- capron- säure Menge (g) Rückge- winnungs- verhältnis (%)	rohes sykli- sches Dime- res Menge (g) Ausbeu- te (%)	rohes ε-Capro- lactam Menge (g) Ausbeu- te (%)
13	Orthophosphorsäure	0,098 0,91 Mol %	200-230	300-320	24	0,49 3,8	0,13 1,2	9,97 88
14	Metaphosphorsäure	1,31 10 Gew. %	330-350	330-340	60	0,63 4,8	0,17 1,5	9,34 83
15	Phosphorsäure auf Kieselgur	1,31 10 Gew. %	220-230	290-310	180	1,52 12	0,02 0,2	9,00 80
16	Ammoniumdihydrogen- phosphat	0,013 0,1 Gew. %	420-450	290-310	180	1,01 7,7	0,07 0,6	9,77 86
17	Diammoniumhydrogen- phosphat	0,13 1,0 Mol %	210-224	290-320	40	0,40 3,1	0,06 0,5	8,81 78
18	Ammoniumphosphat	0,21 1,0 Mol %	250-260	290-315	60	0,71 5,4	0,16 1,4	9,77 86
19	Ammoniumpyrophosphat	1,31 10 Gew. %	170-200	250-270	60	0,52 3,8	0,08 0,7	9,93 88
20	Kaliumhydrogenpyro- phosphat	1,31 10 Gew. %	270-300	280-300	60	0,71 5,4	0,06 0,5	9,87 87
21	Calciumdihydrogen- phosphat	1,31 10 Gew. %	370-390	290-300	60	0,69 5,3	0,07 0,6	9,45 84
22	Natriumammonium- hydrogenphosphat	1,31 10 Gew. %	130-150	220-240	180	0,60 4,6	0 0	9,54 85

009815/1870

Beispiel 23

Ein Addukt von Phosphorsäure mit ϵ -Caprolactam wurde durch Umsetzung eines äquimolaren Gemisches einer Orthophosphorsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,76 und ϵ -Caprolactam auf 90°C während einer Stunde hergestellt. Das in Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgefäß wurde mit 13,1 g (0,10 Mol) ϵ -Aminocapronsäure und 1,06 g (5 Mol %) des Adduktes beschickt und hierzu überhitzter Dampf von 350 - 370°C in einer Menge von etwa 3 g je Minute eingeleitet. Das Gemisch wurde aufeinanderfolgend bei 100 - 200°C während 20 Minuten, bei 200 - 320°C während 15 Minuten und bei 320 - 330°C während 60 Minuten umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde wie in Beispiel 1 behandelt und 9,72 g ϵ -Caprolactam in einer Ausbeute von 86% erhalten.

Beispiele 24 - 29

Das in Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgefäß wurde bei jedem Versuch mit 13,1 g (0,10 Mol) ϵ -Aminocapronsäure und einem Katalysator der nachfolgend angegebenen Art in der aufgeführten Menge beschickt und hierzu überhitzter Dampf von 300 - 330°C in einer Menge von etwa 2 g je Minute eingeleitet. Das Reaktionsgefäß wurde mit dem Mantelheizgerät auf die angegebene Reaktionstemperatur während eines Anfangszeitraums von etwa 20 Minuten erhitzt. Das Gemisch wurde bei den in der nachfolgenden Tabelle II angegebenen Temperaturen und Zeiträumen umgesetzt. Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf wurde aus dem Reaktionssystem abdestilliert und durch Abkühlung kondensiert. Das Wasser wurde aus dem Kondensat durch Destillation entfernt. Dann wurde der verbliebene kristalline Feststoff mit Äther extrahiert. Der ätherlösliche Teil wurde eingeeengt und unter verringertem Druck destilliert. Die erhaltenen Mengen und die Ausbeuten an ϵ -Caprolactam bei jedem Versuch sind in der nachfolgenden Tabelle II aufgeführt.

009815/1870

Tabelle II

Beispiel Nr.	Katalysator		Reaktions- bedingungen		ε-Caprolactam	
	Art	Menge (g)	Temp. (°C)	Zeit (min)	Menge (g)	Ausbeute (%)
24	Schwefelsäure	1,31	210 - 230	180	9,75	86
25	m-Benzoldisulfonsäure	1,31	260 - 270	90	9,43	83
26	Ammoniumsulfat	1,31	260 - 270	60	9,20	82
27	Kupfer-II-Sulfat	1,31	220 - 240	180	8,71	77
28	Eisen-III-sulfat	1,31	200 - 230	180	8,60	76
29	Aluminiumsulfat	1,31	250 - 270	180	8,79	78

Beispiel 30

Pellets des Linde-Molekularsiebs SK400 (Bezeichnung eines synthetischen Zeolits der Union Carbide Corporation, USA) wurden gemahlen. Auf je 2 g der gemahlten Pellets wurden 100 g einer wässrigen Lösung von 5 Gew.% Ammoniumchlorid zugesetzt und zusammen am Rückfluß während 30 Minuten erhitzt. Dann wurde das Pulver abfiltriert und erneut zu 100 g einer wässrigen Lösung mit 5 Gew.% Ammoniumchlorid zugegeben. Es wurde über Nacht stehengelassen, dann das Pulver abfiltriert, mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Chlorionen gewaschen und bei 100°C unter verringertem Druck getrocknet.

Das in Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgefäß wurde mit 1,31 g des dabei erhaltenen mit Ammonium ausgetauschten Zeoliths und 13,1 g (0,10 Mol) ε-Aminocapronsäure beschickt und hierzu überhitzter Dampf von 310 - 340°C in einer Menge von etwa 2 - je Minute eingeleitet. Das Gemisch wurde auf-

einanderfolgend bei 100 - 280°C während 30 Minuten und bei 280 - 300°C während 240 Minuten umgesetzt. Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf destillierte durch das Destillationsrohr ab und wurde durch Abkühlen kondensiert. Das Kondensat wurde wie in Beispiel 1 behandelt. Dabei wurden 1,36 g rohe -Aminocapronsäure (Rückgewinnungsverhältnis 10%), 0,11 g rohes zyklisches Dimeres (Ausbeute 1,0%) und 8,74 g ϵ -Caprolactam (Ausbeute 77%) erhalten.

Beispiel 31

Die Umsetzung nach Beispiel 30 wurde wiederholt, jedoch 1,31 g eines dekontaminierten Zeoliths verwendet, welcher durch Behandlung des mit Ammonium ausgetauschten Zeoliths bei 500°C während 5 Stunden erhalten wurde, und der den Katalysator darstellte. Das Reaktionsprodukt wurde wie in Beispiel 1 behandelt. Dabei wurden 1,31 g rohe -Aminocapronsäure (Rückgewinnungsverhältnis 10%), 0,13 g rohes zyklisches Dimeres (Ausbeute 1,2%) und 9,00 g ϵ -Caprolactam (Ausbeute 80%) erhalten.

Wenn der Zeolith SK-400 als Katalysator bei der gleichen Umsetzung ohne irgendeine zusätzliche Behandlung verwendet wurde, betrug die Ausbeute an ϵ -Caprolactam 57%, und wenn der Zeolith SK-400 nach einer Behandlung mit Calciumchlorid verwendet wurde, betrug die ϵ -Caprolactamausbeute 59%.

Beispiel 32

Titantetrachlorid wurde in Eiswasser gegossen. Der Niederschlag, welcher sich nach Zugabe zur Neutralisation einer wäßrigen Natriatlösung gebildet hatte, wurde abfiltriert. Der dabei erhaltene Niederschlag wurde bei 107°C getrocknet und ergab hydratisiertes Titandioxyd (Ti-Gehalt: 30 Gew.%, unlöslich in Wasser).

Das in Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgefäß wurde mit

1,31 g des Hydrats und 13,1 g (0,10 Mol) ϵ -Aminocapronsäure beschickt und hierzu überhitzter Dampf von 326 - 350°C in einer Menge von etwa 2 g je Minute eingeleitet. Das Gemisch wurde aufeinanderfolgend bei 100 - 290°C während 30 Minuten und bei 275 - 290°C während 120 Minuten umgesetzt. Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf destillierte durch das Destillationsrohr ab und wurde durch Abkühlen kondensiert. Das Kondensat wurde wie in Beispiel 1 behandelt. Dadurch wurden 0,94 g rohe ϵ -Aminocapronsäure (Rückgewinnungsverhältnis 7,2%), 0,01 g rohes zyklisches Dimeres (Ausbeute 0,1%) und 9,95 g rohes ϵ -Caprolactam (Ausbeute 88%) erhalten.

Beispiel 33

Titantetrachlorid wurde in Eiswasser gegossen und hierzu wäßriges Ammoniak zugegeben, sodaß ein gelartiger Niederschlag gebildet wurde. Der Niederschlag wurde abgetrennt und bei 40°C getrocknet und ergab Titansäure (Ti-Gehalt 20 Gew.%, wasserlöslich nach der Überführung in ein Sol).

Das in Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgefäß wurde mit 1,31 g der vorstehenden Titansäure und 13,0 g (0,10 Mol) ϵ -Aminocapronamid beschickt. Die Umsetzung wurde wie in Beispiel 32 durchgeführt. Der das ϵ -Caprolactam enthaltende Dampf wurde nach der Abdestillation durch Abkühlen kondensiert. Die dabei erhaltene wäßrige ϵ -Caprolactamlösung wurde eingengt und unter verringertem Druck destilliert, wobei 9,80 g ϵ -Caprolactam erhalten wurden (Ausbeute 87%).

Beispiele 34 - 38

Das in Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgefäß wurde bei jedem Versuch mit 13,1 g (0,10 Mol) ϵ -Aminocapronsäure und den Katalysatoren, wie sie hinsichtlich Art und Menge in Tabelle III aufgeführt sind, beschickt. In das Reaktionsgefäß wurde überhitzter Dampf von der angegebenen Temperatur einge-

009815/1870

leitet in einer Menge von etwa 3 g je Minute. Das Reaktionsgefäß wurde mit dem Mantelheizgerät auf die angegebene Temperatur während eines Anfangszeitraums von 30 - 40 Minuten erhitzt. Das Gemisch wurde bei den in Tabelle III angegebenen Temperaturen und Zeiträumen umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde in einen chloroformunlöslichen Teil (rohe ϵ -Aminocapronsäure), den ätherunlöslichen Teil (rohes zyklisches Dimeres) und den ätherlöslichen Teil (rohes ϵ -Caprolactam) wie in Beispiel 1 aufgetrennt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt.

009815/1870

Tabelle III

Beisp. Nr.	Katalysator Art	Menge (g Gew.%)	Überhitz- tempera- tur (°C)	Reaktionsbe- dingungen Tempera- tur (°C)	Zeit (min)	rohe ε-Amino- capron- säure (Menge (g) Rückge- winnungs- verhältnis (%)	rohes sykli- sches Dimeres Menge (g) Ausbeute (%)	rohes ε-Capro- lactam Menge (g) Ausbeute (%)
34	Kiesel säure-Alumi- niumoxyd (Produkt K-631-L)	1,31 10	220-225	290-310	180	0,73 5,6	0,07 0,6	9,14 81
35	Aluminiumphosphat	1,31 10	325-335	285-295	240	1,09 8,3	0,15 1,3	9,25 82
36	Titanphosphat	1,31 10	322-340	285-290	240	0,73 5,6	0,04 0,3	9,64 85
37	Borsäureanhydrid	1,31 10	244-254	270-310	240	1,60 12	0,06 0,5	9,83 87
38	Ammoniumpentaborat	1,31 10	252-274	270-310	240	1,60 12	0,08 0,7	8,56 76

009815/1870

Patentansprüche

=====

1. Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolactam durch Erhitzen von ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder einem Gemisch der beiden Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß Dampf kontinuierlich in das Reaktionssystem eingeleitet wird und mit der ϵ -Aminocapronsäure, dem ϵ -Aminocapronamid oder dem Gemisch der beiden Verbindungen bei Temperaturen im Bereich von 150 - 400°C kontaktiert wird, während der auf diese Weise in das Reaktionssystem eingeleitete Dampf kontinuierlich von dem Reaktionssystem abdestilliert wird, und daß das ϵ -Caprolactam aus dem Destillat isoliert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder das Gemisch der beiden Verbindungen mit dem Dampf bei Temperaturen im Bereich von 200 - 350°C kontaktiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung von ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Aminocapronamid oder einem Gemisch der beiden Verbindungen in einem wäßrigen Medium mit Dampf bei Temperaturen im Bereich von 200 - 350°C im Reaktionsgefäß kontaktiert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der in das Reaktionsgefäß eingeführte Dampf aus einem, auf Temperaturen von 100 - 500°C, bevorzugt von 200 - 450°C, überhitztem Dampf besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Innendruck des Reaktionssystems auf 0,5 - 5 atm, bevorzugt von Atmosphärendruck bis 3 atm, eingeregelt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Substanz, die unter den Reaktionsbedingungen des Verfahrens nicht flüchtig und sauer ist, zu dem Reaktionssystem als Katalysator gleichzeitig mit der ϵ -Aminocapronsäure,

009815/1870

dem ϵ -Aminocapronamid oder einem Gemisch der beiden Verbindungen zugegeben wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator phosphorhaltige Verbindungen, schwefelhaltige Verbindungen, borhaltige Verbindungen oder feste Säuren, die unter den Reaktionsbedingungen des Verfahrens nicht flüchtig und sauer sind, verwendet werden.

009815/1870

